# Über die Einwirkung von Diazoverbindungen des Benzols und seiner Homologen auf Glutakonsäureester.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

AGRAR. LANDBIBL.

vorgelegt

von

Karl Baum

aus Höchst a. M.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1910.

NÜRNBERG.

Gedruckt bei Benedikt Hilz.

1910.

54

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Erlangen.

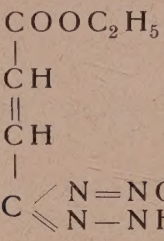
Referent: Herr Prof. Dr. Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. Lu chs.

Seinem lieben Vater.

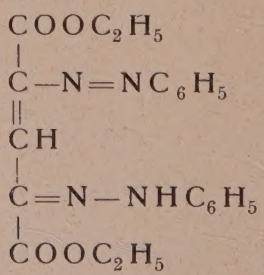
# Theoretischer Teil.

Im Jahre 1889 hat Henrich bei seinen Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Glutakonsäureester festgestellt, daß auch Diazobenzolchlorid auf diesen Ester einwirkt. Er erhielt bei der Einwirkung von einem Molekül Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester ein rotes Öl, das nicht kristallisieren wollte. Beim Verseifen gab es Resultate, die annähernd auf Benzolazoglutakonsäure stimmten. Als Nebenprodukt entstand bei dieser Einwirkung von einem Molekül auf ein Molekül in kleiner Menge ein Körper, der eine intensiv rote Farbe besaß. Henrich fand bald darauf, daß dieser Körper als Hauptprodukt entsteht, wenn man zwei Moleküle Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester einwirken läßt. Dieser Körper erwies sich als ungemein empfindlich. Er wurde von Reichenburg, Nachtigall und Thomas untersucht. Erst durch die Untersuchungen des letzteren konnten Vorschriften ausgearbeitet werden, durch die der Körper stets in reinem Zustand erhalten werden kann. A priori konnte man vermuten, daß in diesem Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid eine Formazylverbindung vorliege, ein Vertreter jener Körpergruppe, die durch die schönen Unter-

suchungen von Pechmann und Bamberger bekannt geworden sind. Man hätte hier vermuten können, daß ein Formazylkörper folgender Konstitution entstanden ist:



Indessen stimmten die Analysen nur unvollkommen auf diesen Körper. Daß dieser Körper sicher nicht entstanden, hat dann Thomas einwandfrei bewiesen. Durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäure und Esterifizierung des Produktes gewann er einen Formazylkörper, der oben angegebene Konstitution hatte. Dieser war vollkommen verschieden von dem Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester. Es zeigte sich nun, daß in diesem Produkt die beiden Azobenzolgruppen nicht an ein, sondern an zwei Kohlenstoffatome getreten waren. Wie Herr Thomas zeigte, wird dabei folgender Körper gebildet:



Dieser Körper ist ungemein empfindlich und bloß kurzes Aufkochen in Alkohol genügt, um ihn in ein alkoholärmeres Produkt überzuführen. Schon Thomas hatte die Diazoverbindungen mehrerer Amine auf Glutakonsäureester einwirken lassen und dabei ähnliche Körper isolieren können. Es zeigten sich dabei Unterschiede im Aussehen und im chemischen Verhalten bei diesen neuen Verbindungen im Vergleich zum alten und es war wünschenswert hier Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Ebenso war es interessant zu sehen, ob auch die Monoazokörper des Glutakonsäureesters isoliert werden können.

Zunächst fiel mir die Aufgabe zu, die Diazoverbindungen noch anderer Amine herzustellen und auf Aussehen, Alkoholabspaltung usw. zu studieren.

Zu diesem Zwecke ließ ich zwei Moleküle Diazoxylidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung einwirken; ich erhielt ein rotes, kristallinisches Pulver, das bei großer Vorsicht aus heißem Benzol-Ligroin umkristallisiert tiefrote, kurz prismatische, diamantglänzende Kristalle in voller Reinheit lieferte. Sie zeigten bei 161—62° einen konstanten Schmelzpunkt. Meine Analysen, die ich mit größter Sorgfalt ausführte, ergaben ein Resultat, das auf ein Produkt stimmte, bei dem zwei Moleküle Diazoxylidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester eingewirkt hatten, und zwar auf einen Körper von der Formel:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C_3H_2[N_2C_6H_3(CH_3)_2]_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Es ist dies der Azo = xylol = xylylhydrazon-glutakononsäureester.

Während ich bei der Einwirkung von zwei Molekülen Diazoxylidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester gleich den roten Körper in voller Reinheit erhielt, stieß ich beim Mesidin auf größere Schwierigkeiten. Als ich nämlich zwei Moleküle Diazomesidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester einwirken ließ, war sofort am Farbenumschlag eine Reaktion erkennbar. Es schieden sich auch bald hellrote Flocken ab, die aus heißem Ligroin umkristallisiert, rötlichgelbe Kristalle lieferten. Meine sorgfältig ausgeführten Analysen stimmten aber durchaus nicht auf ein Produkt, bei dem zwei Moleküle Diazomesidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester eingewirkt hatten. Es lag nun der Gedanke nahe, daß ich den Körper etwa zu stark erhitzt und das Alkoholabspaltungsprodukt vor mir hatte. Doch auch auf diesen Körper stimmten die Analysen durchaus nicht. Nach langen Versuchen endlich bemerkte ich, daß das Mesidin sich beim Diazotieren zum Teil zersetzte und daß der neue Körper ein Produkt war, bei dem ein Molekül Diazomesidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester eingewirkt hatte. Meine Analysen bestätigten auch diese Annahme. Als ich nun Mesidin im Überfluß diazotierte und auf ein Molekül Glutakonsäureester einwirken ließ, erhielt ich ein rotes Pulver.

Dieses löste ich vorsichtig in heißem Ligroin auf und saugte die Kristalle gleich nach dem Erkalten der Lösung auf der Nutsche ab. Ich erhielt so schöne tiefrote, diamantglänzende Kristalle, die bei 149—50° konstant schmolzen.

Meine Analysen vom roten Körper gaben als

Resultat ein Produkt, bei dem zwei Moleküle Diazomesidinchlorid auf ein Molekül gewirkt hatten, einen Körper von der Formel:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C_3H_2[N_2C_6H_2(CH_3)_3]_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Es ist dies der Azo = mesityl — mesitylhydrazonglutakononsäureester.

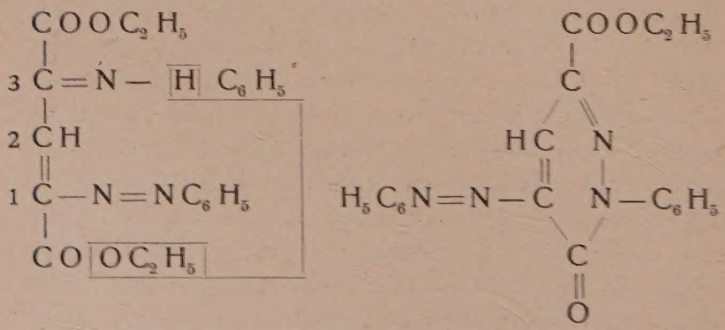
Während ich vom Diazomesidinchlorid nach längeren Versuchen einen Weg fand, den roten Körper in voller Reinheit und guter Ausbeute zu erhalten, war es mir bei der Einwirkung von zwei Molekülen Diazonitranilinchlorid unmöglich das Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen so rein zu erhalten, sodaß der Körper analysiert werden konnte. Beim Mischen der Flüssigkeiten trat sofort eine Reaktion ein: Farbenumschlag von gelb über orange in rot. Es schieden sich auch feste Flocken ab, der größte Teil aber bestand aus einem zähen Öl, das mit der Zeit fest wurde. Dieses ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich immer wieder ein braurotes Öl ab, das mit der Zeit wieder fest wurde. Bei der Einwirkung von zwei Molekülen Diazophenetidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester erhielt ich wieder ohne jede Schwierigkeiten den roten Körper in voller Reinheit. Es schieden sich bei dem Prozesse dunkelrote hochglänzende Kristalle ab, die ans Benzol umkristallisiert bei 105° mit blauer Farbe konstant schmolzen. Meine Analysen stimmten genau auf einen Körper, bei dem zwei Moleküle Diazophenetidinchlorid auf ein Mo-

lekül Glutakonsäureester eingewirkt hatten, also auf einen Körper von der Formel:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C_3H_2[N_2C_6H_4.OC_2H_5]_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

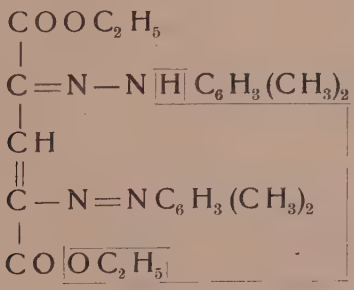
Es ist dies der Azophenetidyl = phenetidylhydrazonglutakononsäureester.

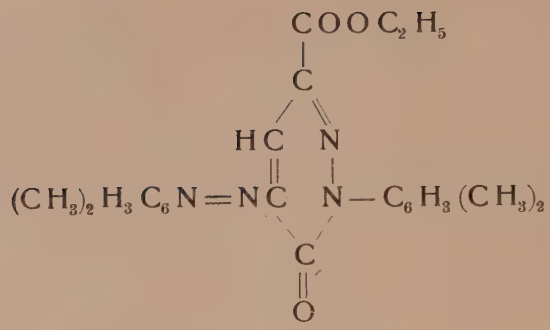
Wie schon im Anfang der Arbeit bemerkt wurde, hatte Thomas gefunden, daß das Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester eminent empfindlich gegen Hitze war und daß es sich schon bei längerem Kochen auf dem Wasserbade zersetzte. Nach längerem Studium gelang es ihm nachzuweisen, daß der Körper sich in der Hitze in alkoholischer Lösung unter Alkoholabspaltung und Bildung eines Sechsringes umwandelte. Er bewies diese Annahme durch Aethoxyl und Molekulargewichtsbestimmung. Den Vorgang der Reaktion erklärte er im Sinne folgender Gleichung:




Da zwei Moleküle Diazoxylidin =, Diazomesidin =, Diazophenetidin = chlorid sich gegenüber einem

Molekül Glutakonsäureester in gleicher Weise verhielten wie Diazobenzolchlorid und analoge Reaktionsprodukte lieferten, so versuchte ich auch das Alkoholabspaltungsprodukt von diesen Körpern zu fassen. Ich stieß hierbei aber auf größere Schwierigkeiten und erst nach langen Versuchen gelang es mir, diesen Körper vom Xylidin zu erhalten. Zugleich fand ich eine Erklärung für die Schwierigkeiten. Der Eintritt der Methylgruppen machte den roten Körper viel beständiger gegen Hitze. So erhielt ich trotz längeren Kochens auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung den Körper nur mit einigen Verunreinigungen zum größten Teil unzersetzt wieder. Erst nach starkem, mehrstündigem Kochen über freier Flamme in alkoholischer Lösung oder in Eisessig und Essigsäureanhydrid erhielt ich einen braungelben Körper, der aus Alkohol umkristallisiert gelbbraune, lange diamantglänzende Kristalle gab, die bei 135° schmolzen. Sie stimmten in ihren Analysen, die ich sehr sorgfältig vornahm, mit der Berechnung für die Formel des Alkoholabspaltungsproduktes überein. Die Alkoholabspaltung fand nach folgender Gleichung unter Bildung eines Sechsringes statt.





Als ich vom roten Mesidinkörper das Alkoholabspaltungsprodukt zu erhalten suchte, scheiterten alle Versuche. Der Eintritt einer neuen Methylgruppe machte den Körper noch beständiger gegen Hitze, ja fast unempfindlich. Trotz stärkster Erhitzung in Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid konnte ich den Alkoholkörper nicht fassen. Dies bestätigte die Annahme, daß die Einführung einer neuen Methylgruppe dem Körper noch größere Beständigkeit gegen Hitze verleiht.

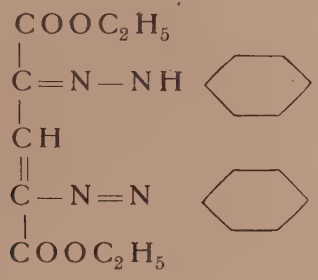
Ebenso wie die Einführung einer Methylgruppe den Körper gegen Hitze beständiger machte, verlieh die Einführung einer Aethoxylgruppe dem Körper größere Beständigkeit, ja sogar Umempfindlichkeit gegen Erhitzen. Es gelang mir daher auch nicht, das Alkoholabspaltungsprodukt vom Diazophenetidinchlorid zu erhalten.

Um zu sehen, ob sich Gesetzmäßigkeiten über Alkoholabspaltung auffinden ließen, habe ich die sämtlichen dargestellten Bisazokörper des Glutakonsäureesters auf ihre relative Leichtigkeit, Alkohol abzuspalten, geprüft.

Es waren das die Körper: Azobenzolphenyl, o-azotoluol — o-toluyl =, p-azotoluol — p-toluyl =,

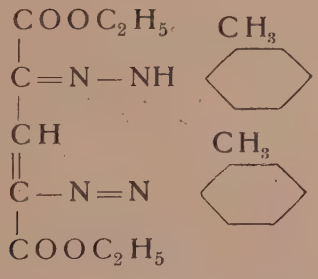
m-azoxylol — m-xylyl =, azomesityl — mesityl =, o-phenetidyl — o-phenetidyl =, m-bromazobenzol — m-bromphenyl =, p-bromazobenzol — p-bromphenyl =, p-chlorazobenzol — p-chlorphenyl = m-nitroazobenzol — m-nitrophenyl = hydrazonglutakononsäureester. Ich fand, indem ich je 0,05 g des Körpers in 1 ccm Alkohol übergoß und ½ Minute erhitzte und stehen ließ, folgende Resultate:

1.



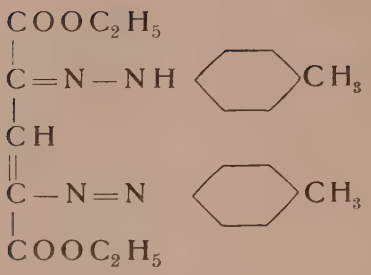
Scheidet schon nach ½ Stunde den Alkoholkörper ab.

2.



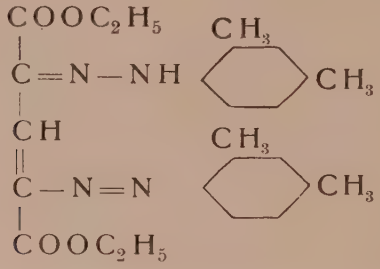
Löst sich, scheidet nach ½ Stunde noch keinen ab, mit ½ ccm Alkohol erhitzt scheidet er ihn ab.

3.



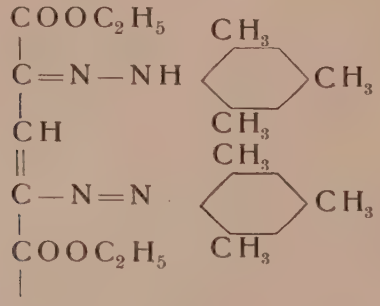
Löst sich etwas später wie Benzolazokörper, scheidet nach 5—10 Minuten den Alkoholkörper ab.

4.



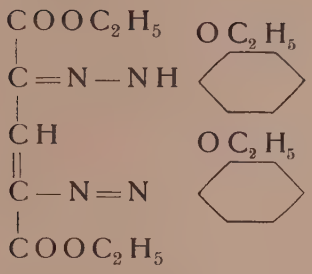
Ist in Alkohol schwer löslich, scheidet keinen ab.

5.



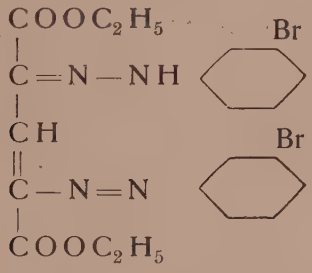
Lösung nach 5—10 Minuten, spaltet keinen Alkohol ab.

6.



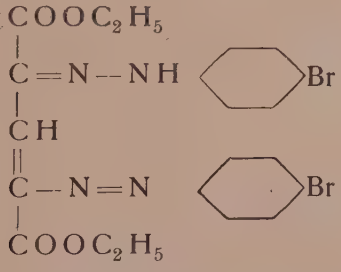
Löst sich allmählich, spaltet keinen Alkohol ab.

7.



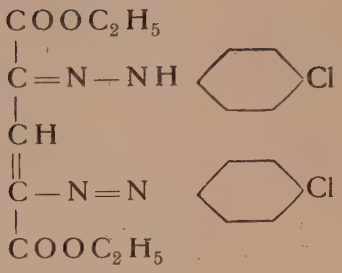
Löst sich schwer, scheidet den Alkoholkörper schon vor Erkalten der Lösung ab.

8.



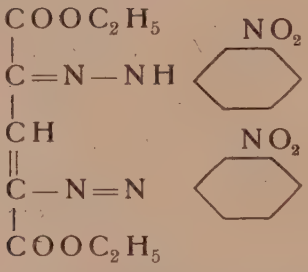
Schon beim Kochen mit 2 ccm Alkohol erfolgt die Abspaltung; Anscheinend leichter wie beim m-Körper.

9.



Löst sich schwer, nach 20 Sekunden Abscheidung des Alkoholkörpers.

10.



Löst sich schwer, spaltet aber Alkohol leicht ab.

Man sieht, daß wirklich solche Gesetzmäßigkeiten bestehen; am leichtesten scheinen Benzol und seine Cl- und Br-substituierte Körper Alkohol abzuspalten, schwieriger schon Toluidin, sehr schwer Xylidin; Mesidin und Phenetidin, dagegen spalteten selbst bei den energischsten Mitteln keinen Alkohol ab, sie blieben unzersetzt.

Die Ursache, warum die Körper mit verschiedener Leichtigkeit Alkohol abspalten, kann man in den sterischen Verhältnissen suchen, weil das H-Atom der Imidgruppe, das mit der Carbonaethylgruppe als Alkohol austritt, durch die Orthosubstituenten sterisch behindert sein können. In der Tat spalten der o- und p-Toluidinkörper mit ganz verschiedener

Leichtigkeit, wie oben zu ersehen, Alkohol ab. Ob aber die Leichtigkeit der Alkoholabspaltung nur von sterischen Behinderungen abhängt, ist zweifelhaft, denn der m-Xylidin-Körper spaltet noch schwieriger Alkohol ab, als der o-Toluidinkörper. Es dürfte deswegen sowohl sterische Behinderung als auch der mehr saure oder basische Charakter der Gruppen in Betracht kommen.

Schon Reichenburg hatte bei seinen früheren Versuchen mit den Diazoverbindungen als Nebenprodukt hier und da hellgelbe Kristalle beobachtet und mühsam so viel Substanz gewonnen, daß er Analysen davon machen konnte.

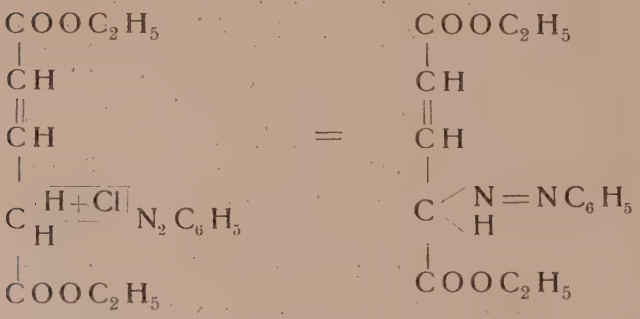
Es zeigte sich schon damals, daß dieser Körper wesentlich weniger Stickstoff enthielt als der rote. Seine Aufklärung aber gelang nicht. Es liegt der Gedanke nahe, daß dieser Körper ein Produkt sei, bei dem ein Molekül Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester eingewirkt hatte. Versuche aber, den Monoazokörper rein und in größerer Menge herzustellen, hatten bisher zu keinem Ziele geführt. Die weiteren Versuche übernahm nun ich, und es gelang mir, eine Methode auszuarbeiten nach der man den Monoazokörper stets rein und in guter Ausbeute herstellen kann, und es hat nun keine Schwierigkeit mehr, ihn in größerer Menge zu erhalten.

Als ich im Anfang ein Molekül Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester unter denselben Bedingungen wie beim Bisazokörper einwirken ließ, erhielt ich nur ein Gemisch von roten und gelben Kristallen. Als ich dagegen sehr verdünnte Lösungen anwandte unter Berücksichtigung der im praktischen Teil angegebenen Bedingungen,

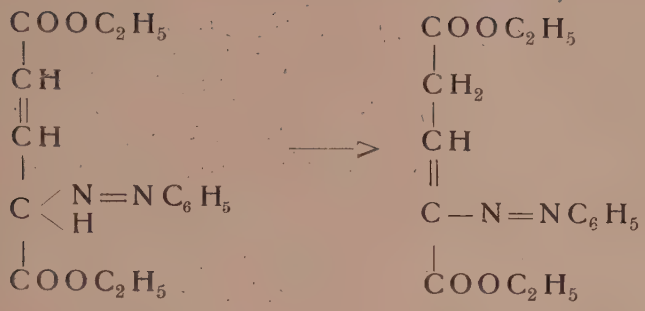
erhielt ich den gelben Körper in guter Ausbeute. Dieser lieferte, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, schöne hellgelbe, seidenglänzende Kristalle. Sie zeigen bei 67—68° einen konstanten Schmelzpunkt. Meine Analysen stimmten genau auf ein Produkt, bei dem ein Molekül Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester eingewirkt hat und es ist dies der Phenylhydrazonglutakonsäureester. Meine Versuche mit Xylidin, Mesidin, Nitranilin und Phenetidin hatten denselben Erfolg. Auch bei ihnen erhielt ich den gelben Monoazokörper.

Interessant ist es, daß Diazomesidinchlorid und Diazonitranilinchlorid bedeutend mehr Neigungen haben, den Monoazokörper zu bilden als die Diazoverbindungen der anderen Amine.

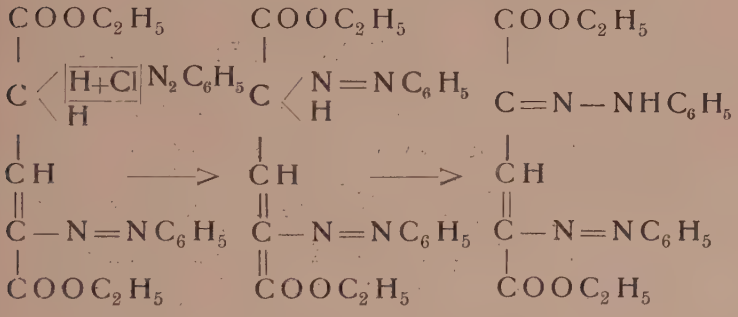
Henrich und Thomas haben die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Glutakonsäureester auf folgende Weise erklärt. Zunächst wird nur einWasserstoffatom der Methylengruppe durch die Phenylazogruppe ersetzt und zwar unter Abspaltung von einem Molekül Salzsäure, wie es folgende Gleichung ausdrückt:



Dieser Körper lagert sich um:

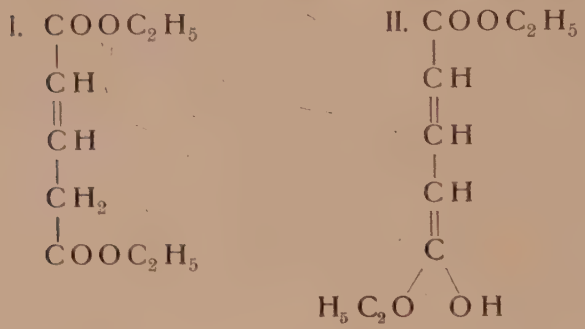


Dieser Körper, der von neuem eine reaktionsfähige Methylengruppe zeigt, reagiert mit dem zweiten Molekül Diazobenzolchlorid ebenfalls wieder unter Abspaltung von einem Molekül Salzsäure:



Im Laufe der Untersuchungen bekam ich nun einen Anhaltspunkt über eine andere Art, die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Glutakonsäureester zu erklären. Durch die neueren Untersuchungen von O. Dimroth ist es festgestellt, daß bei Kuppelung von Diazoverbindungen mit Phenolen die Diazoverbindung zuerst mit dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Phenols reagiert, und daß dieser Körper sich dann zu dem Diazobenzolkörper umlagert:

Der Glutakonsäureester scheint nun nach der Molekularrefraktion ein Gemisch der beiden desmotropen Verbindungen eins und zwei zu sein:



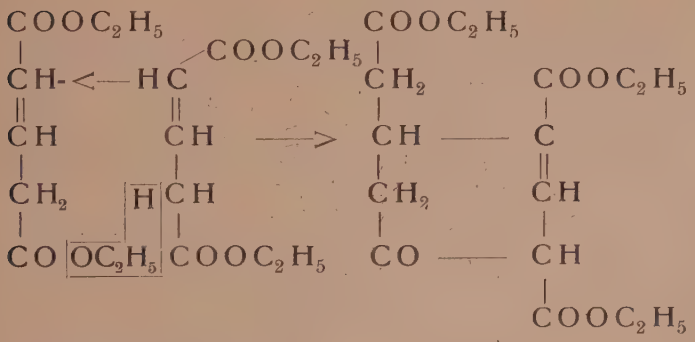
Das Natriumsalz der Verbindung zwei bildet sich als gelbe Substanz, wenn man Natrium oder Natriumalkoholat auf den Glutakonsäureester einwirken läßt. Nun beobachtete ich, daß auf Zusatz von Natriumacetat zur wässerigen alkoholischen Lösung des Esters eine gelbliche Lösung entsteht. Das brachte mich auf die Vermutung, daß schon durch Natriumacetat eine kleine Menge Glutakonsäureester in Natriumglutakonsäureester übergeführt wird. Anfangs war ich hierüber sehr erstaunt, denn bisher erschien das Natriumsalz des Esters in wässeriger Lösung nicht beständig zu sein, sondern sich gleich zu zersetzen.

Ich machte deshalb hierüber zunächst orientierende Versuche.

Glutakonsäureester wurde in der zwanzigfachen Menge frisch hergestellten absoluten Äther gelöst

und mit festem Natriumalkoholat in molekularen Mengen zusammengebracht und geschüttelt, bis die Masse ein homogenes gelbes Pulver darstellte. Dieses Pulver wurde vom Äther befreit und in gut gekühltem Wasser aufgelöst. Die Flüssigkeit trübte sich, indem sich Glutakonsäureester abschied, den wir durch Ausäthern absonderten. Als ich die wässerige Lösung mehrmals ausgeäthert hatte, war sie doch noch gelb gefärbt und trübte sich beim Ansäuern. Auch dieses Produkt wurde mit Äther extrahiert und hinterließ beim Verdampfen ein zähes Öl, das allmählich Kristalle abschied. Zweifelsohne liegt hier jenes Kondensationsprodukt des Glutakonsäureesters vor, das Pechmann und seine Schüler Obermiller und Bauer untersucht hatten (Ber. 37, 2113).

Es ist dies das folgende Produkt:

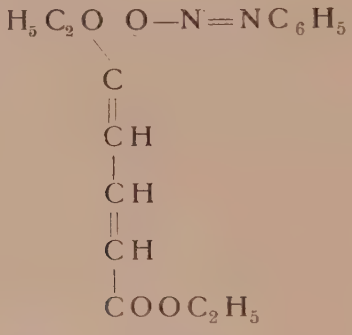


Durch diesen Versuch war es erwiesen, daß man mit Natriumalkoholat das Natriumsalz des Glutakonsäureesters herstellen kann.

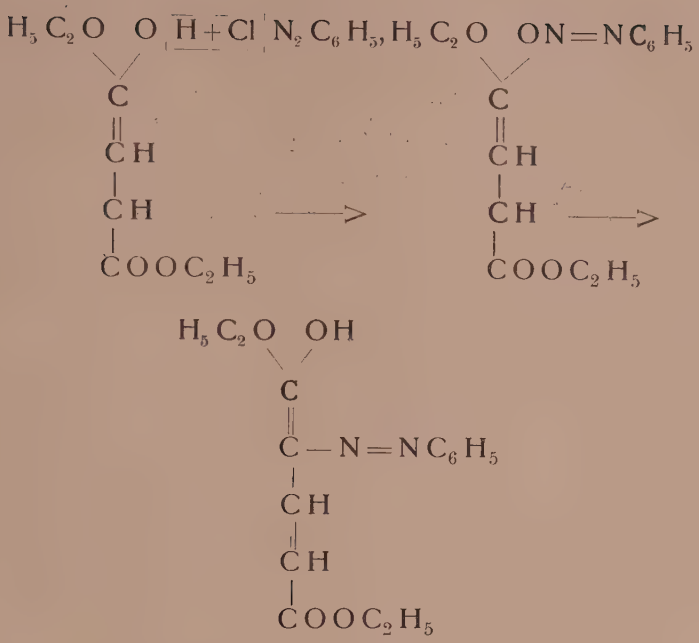
Dieses Natriumsalz suchte ich nun in gut gekühlter alkoholischer Lösung mit festem Diazobenzol-

chlorid, das ich ebenfalls in gekühltem Alkohol löste, umzusetzen.

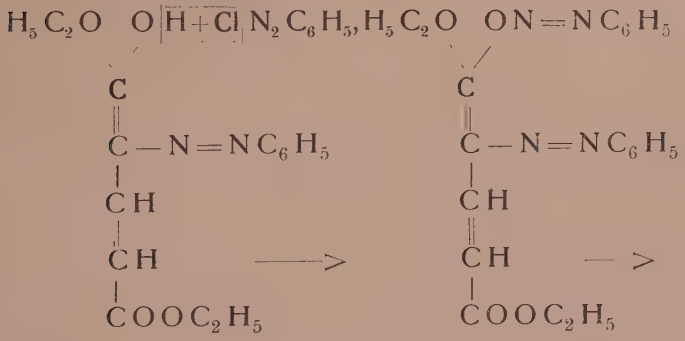
In der Tat reagierten die Körper; es trat ein Farbenumschlag von gelb in rotbraun ein und es schied sich ein braunrotes Öl ab, das auch allmählich fest wurde. Man hätte vermuten können, daß es die Verbindung:

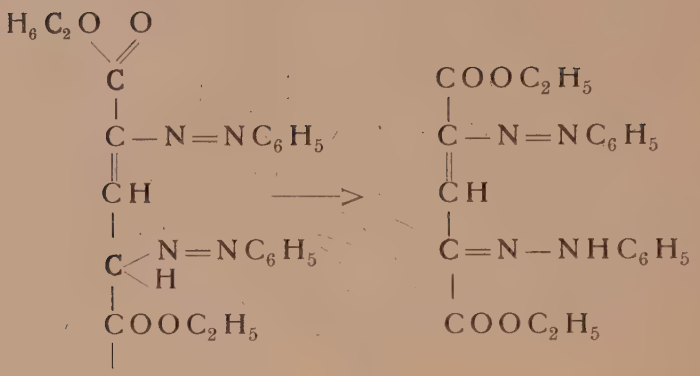


ist, dann hätte sie die Reaktion einer Diazoverbindung zeigen müssen. Beim Kochen mit Säuren aber entwickelte sie durchaus keinen Stickstoff und auch sonst war ihr Verhalten keineswegs das einer Diazoverbindung. Leider konnte ich den Körper nicht rein genug und in genügender Menge erhalten, um ihn analysieren zu können. Wenn es auch so nicht gelang dieses Zwischenprodukt zu fassen, so scheint erstens die Tatsache, daß beim Zusatz von Natriumacetat zum Glutakonsäureester eine schwache Gelbfärbung eintritt und zweitens die Tatsache, daß bei der Kuppelung das Reaktionsprodukt nicht auf einmal, sondern nach längerer Zeit erst allmählich ausfällt, darauf hinzuweisen, daß die Kuppelung wie folgt vor sich geht:

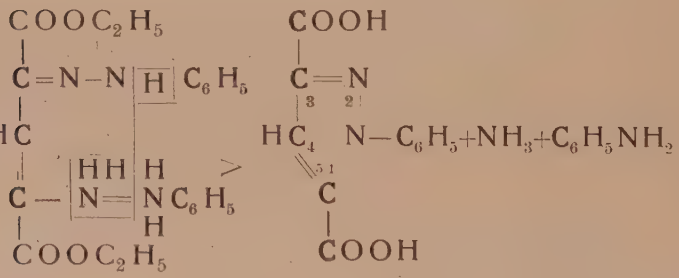


Dieser Körper hat nun von neuem ein reaktionsfähiges H-Atom, es kann also Diazobenzolchlorid von neuem einwirken:





In seiner Dissertation beschreibt Thomas S. 39 ein Reduktionsprodukt des $\alpha$-azobenzol — $\gamma$-phenylhydrazonglutakononsäureesters. Er erhielt dasselbe, indem er eine Benzollösung der Verbindung in einer Zinnchlorürlösung eintrug. Es entstand dabei ein Reduktionsprodukt, dessen Bildung Thomas in der folgenden Weise erklärt:



Diese Säure ist nun in der Literatur bereits bekannt und kann entweder aus Acetylacetessigester und Phenylhydrazin oder aus Acetylaceton und Phenylhydrazin gewonnen werden.

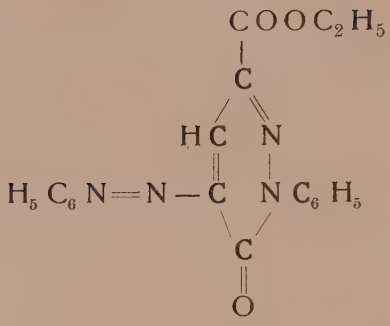
Ich zog den ersten Weg vor und kondensierte zunächst Acetaldehyd und Acetessigester nach Ber. 20, 1101. Den so erhaltenen Äthylidenacetessigester kondensierte ich mit Phenylhydrazin und erhielt so den Phenylhydrazinäthylidenacetessigester. Diesen destillierte ich im Vakuum, wobei er Wasserstoff entwickelte und in den Phenyldimethylpyrazolcarbonsäureester überging.

Dieser Ester wurde mit alkoholischem Kali versetzt und verseift und die Phenyldimethylpyrazolcarbonsäure im Ölbad über ihren Schmelzpunkt erhitzt; sie spaltet hierbei Kohlensäure ab und bildet 1-Phenyl — 3 — 5-dimethylpyrazol. Die beiden Methylgruppen des Pyrazols oxydierte ich mit Permanganatlösung und erhielt so eine Säure, die sich aus Eisessig umkristallisieren ließ. Als ich die Thomassche Säure noch einmal herstellte, zeigte es sich, daß sie mit ersterer eine sehr ähnliche Kristallform und den gleichen Schmelzpunkt hat. Auch konnte ich keine von der ersteren abweichende Reaktion finden; die Salzbildungen z. B. stimmen auch überein. Es sind also die beiden Säuren als identisch anzusehen und der Reaktionsverlauf von Thomas ist als richtig zu erklären.

Der Alkoholkörper gibt, wie schon früher gefunden, ein anderes Reduktionsprodukt, das Herr Thomas S. 50 seiner Dissertation beschreibt.

Dieses Reduktionsprodukt ist noch nicht aufgeklärt und ich habe Versuche gemacht, um seine Aufklärung zu bewirken:

Die Formel dieses Alkoholkörpers ist:



Man sieht, daß dieser Körper eine Äthoxylgruppe enthält.

Ich suchte nun durch eine Äthoxylbestimmung diese Gruppe auch im Reduktionsprodukt nachzuweisen; es entstand aber in den Vorlagen keine Spur von Halogensilber und man muß daher annehmen, daß der Körper keine Äthoxylgruppe mehr enthält.

In der Tat ist es auch nicht möglich, daß er eine Carloxäthylgruppe enthält, denn mit alkoholischem Kali erhitzt, geht er eine eidottergelbe Verbindung ein, die beim Verbrennen auf dem Platinblech anorganische Spuren hinterläßt.

Versuche das Reduktionsprodukt aufzuklären wurden nach den verschiedensten Seiten gemacht, so durch Reduktion, Veresterifizierung und Verseifung.

Ich fand bisher aber keine Anhaltspunkte, um seine Konstitutionsformel aufstellen zu können.

Dies muß späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

# Praktischer Teil.

## Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazo — m-xylidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

1,9 g Glutakonsäureester löste ich in 140 ccm abs. Alkohol und fügte eine Lösung von 10 g Natriumacetat in 10 g Wasser hinzu.

2,45 g m-Xylidin löste ich in 45 g Wasser, fügte 6 g konzentr. Salzsäure hinzu und diazotierte diese Lösung bei $0^0$ C. mit 1,45 g Natriumnitrit.

Beide Lösungen werden in einer Kältemischung gut gekühlt und Lösung zwei in Lösung eins auf einmal eingetragen. Das leere Gefäß wird mit etwas Alkohol nachgespült. Nach öfterem und gutem Umschütteln färbt sich die Lösung gelb; die gelbe Farbe schlägt bald über orange in rot um. Nun wurde das Reaktionsgemisch wieder in die Kältemischung gestellt und blieb längere Zeit darin. Die Flüssigkeit trübte sich bald und schied reichlich rote Flocken ab. Nach etwa fünf Stunden wird der Niederschlag auf der Nutsche gesammelt und mit einer kalten Mischung von 50 g Wasser in 150 g Alkohol gewaschen. Nachdem er im Vakuumexsikkator vollkommen getrocknet ist, wird er fein gepulvert und je 1 g Rohprodukt aus einer Mischung von 4 g Benzol und 16 g Ligroin, die

vorher zum Sieden gebracht ist, umkristallisiert. Nach gutem Umschütteln wird die Lösung sofort abfiltriert. Es scheiden sich beim Erkalten prachtvoll glänzende, rote, kurzprismatische, schief abgeschnittene Kristalle ab; sie haben bei 161—162° einen konstanten Schmelzpunkt.

0,1237 g Subst. gaben 0,3032 $CO_2$ und 0,0751 g $HO_2$
0,0932 g Subst. gaben 10,5 ccm N bei 742 mm B 19° C.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{25}H_{30}N_4O_4$: |
|---|---|
| C = 66,84 %; | C = 66,66 %; |
| H = 6,79 %; | H = 6,72 %; |
| N = 12,57 %; | N = 12,45 %; |

In Wasser ist der Körper gänzlich unlöslich, in Benzol und Chloroform in der K. und in der W. sehr leicht, in Essigäther in der K. leicht; in der W. leichter, in Alkohol und Eisessig in der K. etwas, in der W. ziemlich löslich. Mit alkoholischem Kali wird die Verbindung beim Kochen verseift; nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt eine klare gelbliche Lösung zurück. Beim Ansäuern fallen gelbliche Flocken daraus aus.

Beim Erhitzen mit Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrit zersetzen sich die roten Kristalle. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich im ersten Augenblick mit grüner Farbe, die bald in rotbraun übergeht. Gegen verdünnte Kalilauge und Säuren ist der Körper vollkommen indifferent. Er gibt die Bülowsche Reaktion nicht.

### Einwirkung von Alkohol auf azo — m-xylyl m-xylylhydrazon-Glutakononsäure-ester beim Erhitzen.

5 g des roten reinen Produktes werden fein gepulvert und in 100 ccm Alkohol gelöst. Man erhitzt die Lösung stark etwa fünf bis sechs Stunden über freier Flamme. Die rote Farbe der Lösung geht dabei allmählich in rotbraun über. Nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich rotbraune, hochglänzende prismatische Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert bei 135° einen konstanten Schmelzpunkt zeigen.

0,106 g Subst. gaben 0,2643 g $CO_2$ und 0,0541 g $H_2O$.
0,116 g Subst. gaben 14,1 ccm N bei 734 mm B und 14° C.

| Gefunden: | Berechnet für: $C_{23}H_{24}N_4O_3$ |
|---|---|
| C = 68,00 %; | C = 68,32 %; |
| H = 5,71 %; | H = 5,98 %; |
| N = 13,74 %; | N = 13,86 %; |

In Benzol, Chloroform, Eisessig und Äther lösen sich die Kristalle schon in der K. sehr leicht, in Ligroin in der K. schwer, in der W. leicht, kristallisiert beim Erkalten auch wieder schön aus. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit oranger Farbe auf.

In verdünnter Natronlauge und verdünnten Säuren sind sie unlöslich.

### Einwirkung von zwei Molekülen Diazo-Mesidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

Ich bereitete mir ebenso wie beim Xylidin zwei Lösungen.

1 g Glutakonsäureester wurde in 125 ccm absoluten Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 7 g Natriumacetat in 7 g Wasser versetzt.

3 g Mesidin wurden in 15 ccm Wasser gelöst, einige kleine Eisstückchen hinzugegeben und mit 1,5 g Natriumnitrit versetzt. Die Lösung wird auf $0^0$ abgekühlt und mit 5 g konzentrierter Salzsäure diazotiert.

Lösung eins und zwei wurden gut in einer Kältemischung abgekühlt und zwei auf einmal in eins eingetragen.

Das leere Gefäß wurde mit Alkohol nachgespült. Sofort färbte sich die Flüssigkeit gelb. Nach längerem Stehen und öfterem Umschütteln ging die Farbe von gelb über orange in tiefrot über. Bald machte sich eine Trübung bemerkbar. Die Flüssigkeit wurde nun aus der Kältemischung herausgenommen und mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich nun bald reichlich rote Flocken ab. Diese setzten sich bald vollständig aus der roten Mutterlauge ab und konnten auf der Nutsche gesammelt werden. Der Niederschlag, kleine tiefrote rKistalle, wurde mit einer Lösung von 50 g Wasser und 150 ccm Alkohol gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Aus heißem Ligroin umkristal-

lisiert, wurden tiefrote diamantglänzende Kristalle erhalten, die bei 149—50° konstant schmolzen.

0,1801 g Subst. gaben 0,4703 $CO_2$ und 0,1193 g $H_2O$.
0,1205 g Subst. gaben 12,8 ccm N bei 725 mm B und 16° C.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{27}H_{34}N_4O_4$: |
|---|---|
| C = 67,83 % | C = 67,78 % |
| H = 7,06 %; | H = 7,11 %; |
| N = 11,77 %; | N = 11,72 %; |

In Benzol und Chloroform ist der Körper in der K. monentan, in Ligroin in der K. ziemlich, in der W. leicht, in Alkohol und Eisessig in der K. mäßig, in der W. leichter; in Eisessigäther in der K. leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit rotbrauner Farbe auf, ohne vorheriger Grünfärbung.

### Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazo — m-nitranilinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

1,9 g Glutakonsäureester löste ich in 200 ccm Alkohol und fügte eine Lösung von 15 g Natriumacetat in 15 g Wasser hinzu.

2,8 g o-Nitranilin löste ich heiß in 9 g Salzsäure, fügte nach Abkühlen 60 g Wasser hinzu und diazotierte die Lösung mit 15 ccm Normalnitritlösung.

Beide Lösungen werden genau weiter behandelt wie beim Einwirkungsprodukt vom Diazobenzolchlorid. Es ist ebenfalls ein Farbenumschlag von gelb über orange in rot zu bemerken. Es scheiden

sich rotgelbe Flocken und in der Hauptsache ein dunkelrotes Öl ab, das mit der Zeit fest wird. Es läßt sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt immer wieder ein rotes Öl zurück, das mit der Zeit fest wurde.

Analysen nahm ich, da der Körper nicht rein zu erhalten war, nicht vor.

Das rote Rohprodukt pulverte ich fein und kochte es mit Alkohol stark. Der Körper löste sich zwar schwer, bildete aber nach der Lösung sofort das Alkoholabspaltungsprodukt.

### Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Diazo — o-phenetidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

1,9 g Glutakonsäureester werden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 g Natriumacetat in 10 g Wasser versetzt.

2,74 g Phenetidin werden in 40 g Wasser gelöst und bei 0° mit 6 g Salzsäure und 1,45 g Natriumnitrit diazotiert.

Beide Lösungen werden genau wie beim Diazobenzolchlorid in einer Kältemischung vereinigt und nach dortiger Vorschrift behandelt.

Die dunkelroten Flocken liefern aus Benzol umkristallisiert dunkelrote, diamantglänzende Kristalle, die bei 105° einen konstanten Schmelzpunkt haben; beim Schmelzen lösen sie sich mit prächtiger metallblauer Farbe.

0,1891 g Subst. gaben 0,4318 g $CO_2$ und 0,1065 g $H_2O$. 0,1490 g Subst. gaben 15,8 ccm N bei 740 mm B und 20° C.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{25}H_{30}N_4O_6$: |
|---|---|
| C = 62,28 %; | C = 62,24 % |
| H = 6,30 %; | H = 6,27 %; |
| N = 11,74 %; | N = 11,63 %; |

In Benzol und Chloroform löst sich der Körper in der Kälte momentan, in Essigäther in der K. mäßig, in der W. leichter, in Alkohol in der K. schwer, in der W. leichter; in Eisessig tritt in der K. Braunfärbung der Substanz, ohne sich zu lösen, auf, in der W. ist er mit braungelber Farbe leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grünblauer Farbe, die auf Zusatz von Kaliumbichromat in braun übergeht.

## Einwirkungsprodukt von einem Molekül Diazobenzolchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

0,9 g Glutakonsäureester werden 40 ccm Alkohol und in 30 ccm Wasser gelöst und eine Lösung von 5 g Natriumacetat in 5 g Wasser hinzugefügt.

0,4 g Anilin werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 3 g konzentrierter Salzsäure und mit 0,7 g Natriumnitrit bei 0° diazotiert.

Beide Lösungen werden in einer Kältemischung gut gekühlt und Lösung eins in Lösung zwei auf einmal eingetragen. Die Flüssigkeit färbte sich sofort gelb. Nach öfterem Um-

schütteln und längerem Stehen geht die Farbe in orange über. Bald zeigt sich eine Trübung. Nach zweistündigem Stehen fügt man noch 10 ccm Alkohol hinzu und die Flüssigkeit wird aus der Kältemischung herausgenommen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich reichlich oranggelbe Flocken ab, die sich am Boden absetzten. Der Niederschlag wird auf der Nutsche gesammelt und ein Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die fein gepulverte Masse wird in heißem verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach dem Erkalten scheiden sich hellgelbe, lange, hochglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 67—68° ab.

0,1111 g Subst. gaben 0,2531 g $CO_2$ und 0,0627 g $H_2O$.
0,1094 g Subst. gaben 9,6 ccm N bei 737 mm und 16° C.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{15}H_{18}N_2O_4$. |
|---|---|
| C = 62,13 %; | C = 62,06 %; |
| H = 6,32 %; | H = 6,25 %; |
| N = 9,87 %; | N = 9,66 %; |

Der Körper löst sich in Äther und Chloroform momentan, in Alkohol, Ligroin und Benzol in der K. ziemlich leicht, in der W. leicht, in Eisessig in der K. leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe.

### Einwirkungsprodukt von einem Molekül Diazo — m-xylidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

0,6 g m-Xylidin werden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 3 g konzentrierter Salzsäure und 0,7 Natriumnitrit bei 0° diazotiert.

0,9 g Glutakonsäureester werden in 40 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt.

Beide Lösungen werden in einer Kältemischung gut gekühlt und Lösung zwei in Lösung eins auf einmal eingetragen. Farbenumschlag in gelb. Weiter wird das Reaktionsgemisch genau so behandelt, wie bei der Einwirkung von einem Molekül Diazobenzolchlorid. Der abfiltrierte Niederschlag wird aus heißem verdünntem Alkohol umkristallisiert und man erhält lange, hellgelbe, diamantglänzende Nadeln, die bei 107° einen konstanten Schmelzpunkt haben.

0,1535 g Subst. gaben 0,3615 g $CO_2$ und 0,096 g $H_2O$.
0,1206 g Subst. gaben 9,8 ccm N bei 726 mm B und 16° C.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2O_4$: |
|---|---|
| C = 64,23 %; | C = 64,15 %; |
| H = 6,99 %; | H = 6,92 %; |
| N = 9,16 %; | N = 8,81 %; |

Der Körper löst sich in Äther und Chloroform momentan, in Eisessig in der K. leicht, in Alkohol,

Benzol und Ligroin in der K. ziemlich, in der W. leicht.

In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe.

### Einwirkungsprodukt von einem Molekül Diazomesidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

0,9 g Glutakonsäureester werden in 40 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt.

0,7 g Mesidin werden in 15 ccm Wasser gelöst und mit 0,65 Natriumnitrit und kleinen Eisstückchen versetzt. Diese Lösung wird bei 0° mit 2,5 g konzentrierter Salzsäure diazotiert.

Beide Lösungen, gut in einer Kältemischung abgekühlt, werden genau so behandelt wie bei der Einwirkung von einem Molekül Diazobenzolchlorid. Die aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisierten orangen Flocken liefern hellgelbe, hochglänzende Kristalle, die bei 79—80° konstant schmelzen.

0,1395 g Subst. gaben 0,3333 g $CO_2$ und 0,0902 g $H_2O$.
0,1246 g Subst. gaben 9,6 ccm N bei 744 mm B und 16° C.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2O_4$: |
|---|---|
| C = 65,16 %; | C = 65,06 % |
| H = 7,23 %; | H = 7,22 %; |
| N = 8,74 %; | N = 8,44 %; |

Der Körper löst sich momentan in Äther und Chloroform, in Eisessig in der K. leicht, in der W. leichter, in Benzol und Ligroin in der K. ziemlich, in der W. leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe auf.

### Einwirkungsprodukt von einem Molekül Diazo — o-phenetidinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

0,65 g Phenetidin werden in 25 ccm Wasser gelöst und mit 3 g Salzsäure und 0,65 Natriumnitrit bei 0° diazotiert.

0,9 g Glutakonsäureester werden in 40 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt.

Beide Lösungen werden in einer Kältemischung gut abgekühlt und genau wie bei der Einwirkung von einem Molekül Diazobenzolchlorid weiter behandelt.

Beim Einhalten dieser Vorschrift erhält man hellgelbe, hochglänzende Kristalle. Sie zeigen bei 85° einen konstanten Schmelzpunkt.

0,1451 g Subst. gaben 0,3251 g $CO_2$ und 0,0867 g $H_2O$.
0,1392 g Subst. gaben 10,5 ccm N bei 743 mm B und 17° C.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2O_5$: |
|---|---|
| C = 61,11 %; | C = 61,07 %; |
| H = 6,68 %; | H = 6,63 %; |
| N = 8,50 %; | N = 8,38 %; |

In Äther, Chloroform löst sich der Körper momentan, in Essig leicht, in Benzol und Ligroin ziemlich leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe auf.

### Einwirkungsprodukt von einem Molekül Diazo — m-nitranilinchlorid auf ein Molekül Glutakonsäureester in essigsaurer Lösung.

0,9 g Glutakonsäureester werden in 30 ccm Wasser und 40 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumacetat in 7 ccm Wasser versetzt.

0,7 g m-Nitranilin werden in 3 g konzentrierter Salzsäure heiß gelöst, auf 0° abgekühlt, mit 25 g Wasser versetzt und mit 0,65 g Natriumnitrit diazotiert.

Nach Vereinigung der Lösungen wird genau so verfahren wie beim Diazobenzolchlorid. Man erhält ein gelbes kristallinisches Pulver, das bei 109° konstant schmilzt.

0,1245 g Subst. gaben 0,2460 g $CO_2$ und 0,0568 g $H_2O$.
0,1150 g Subst. gaben 13 ccm N bei 742 mm B und 17° C.

| Gefunden: | Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O_6$: |
|---|---|
| C = 53,89 %; | C = 53,73 %; |
| H = 5,10 %; | H = 5,07 %; |
| N = 12,73 %; | N = 12,55 %; |

Der Körper löst sich in Äther und Chloroform momentan, in Eisessig leicht, in Alkohol, Benzol, Ligroin ziemlich leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit oranger Farbe auf.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der k. Universität Erlangen vom Sommer-Semester 1909 bis Sommer-Semester 1910 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, insbesondere Herrn Prof. Dr. F. Henrich, auf dessen Anregung und unter dessen äußerst liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

# Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Karl Baum, wurde am 24. März 1880 zu Höchst a. Main in der Provinz Hessen-Nassau als Sohn des Chemikers Heinrich Baum und seiner Gattin Lilly, geb. Schleicher, geboren und im evangelischen Glauben erzogen. Er besuchte das heimatliche Gymnasium mit Erfolg und bezog nach dem Absolutorium die Universität München, um Chemie zu studieren. Von München ging er nach Erlangen, bestand hier beide Verbandsexamina und promovierte am 28. Juli bei einer hohen philosophischen Fakultät.